

Docket No. 218355US0SRD

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hideyuki KANAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231



SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2001-014891

MONTH/DAY/YEAR

January 23, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC714 U.S. PTO
10/050926
01/22/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-014891

出 願 人

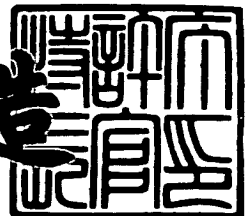
Applicant(s):

株式会社東芝

2001年 7月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3065010

【書類名】 特許願
【整理番号】 A000007446
【提出日】 平成13年 1月23日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/58
【発明の名称】 リチウムイオン二次電池
【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研
究開発センター内

【氏名】 金井 秀之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研
究開発センター内

【氏名】 神田 基

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研
究開発センター内

【氏名】 久保 光一

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【その他】

国などの委託研究の成果に係る特許出願（平成12年度
新エネルギー・産業技術総合開発機構「新型電池電力貯
蔵システム開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第
30条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

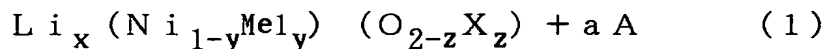
【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、

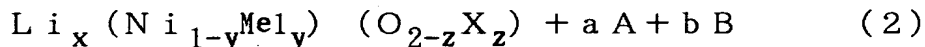
前記活物質は、下記の化学式(1)で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。



但し、前記MeはB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、y及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下の範囲内である。

【請求項2】 活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、

前記活物質は、下記の化学式(2)で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

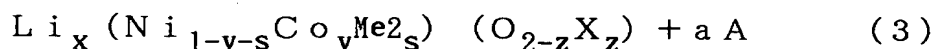


但し、前記MeはB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、y及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下の範囲内で、前記BはSi

及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Bの含有量bは20ppm以上、500ppm以下の範囲内である。

【請求項3】 活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、

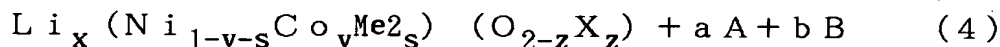
前記活物質は、下記の化学式(3)で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。



但し、前記Me2はB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、v、s及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq s \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下の範囲内である。

【請求項4】 活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、

前記活物質は、下記の化学式(4)で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。



但し、前記Me2はB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、v、s及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq s \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下の

範囲内で、前記BはSi及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Bの含有量bは20ppm以上、500ppm以下の範囲内である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム含有ニッケル酸化物を含む正極活物質を備えたりチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯型パーソナルコンピュータや、携帯電話等が小型化・軽量化するのに伴い、これら電子機器の電源である二次電池に対しても小型化・軽量化が要求されている。

【0003】

かかる二次電池として、炭素材料のようなリチウムイオンを吸蔵・放出できる物質を負極材料に用いたリチウムイオン二次電池が開発され、小型電子機器用の電源として実用化されている。この二次電池は、従来の鉛蓄電池やニッケル・カドミウム電池と比べて小型・軽量で、かつ高エネルギー密度を有するという特徴があるため、需要が増大している。

【0004】

このリチウムイオン二次電池の正極活物質として、高い放電電位が得られ、かつ高エネルギー密度なリチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2)が実用化されている。しかしながら、この複合酸化物の原料であるコバルトは、資源的に希少であり、また商業的に利用可能な鉱床が数少ない国に偏在しているため、高価で価格変動が大きく、且つ将来的には供給不安の伴うものである。

【0005】

そこでリチウム含有コバルト酸化物以外の正極活物質の研究が近年盛んに行われている。一例として、各種マンガン原料とリチウム原料より合成されるリチウムとマンガンの複合酸化物には数々の化合物が報告されている。具体的には、

スピネル型結晶構造を有する LiMn_2O_4 で示されるリチウムマンガン複合酸化物は、電気化学的な酸化によりリチウムに対して 3 V の電位を示し、148 mAh/g の理論充放電容量を有する。

【0006】

しかしながら、マンガン酸化物あるいはリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、室温以上の環境下で使用した場合の容量劣化が著しく大きいという欠点がある。これは、高温によりマンガン酸化物やリチウムマンガン複合酸化物が不安定化し、非水電解液中に Mn が溶出するためである。特に近年、電気自動車用またはロードレベリング用として大型リチウムイオン二次電池の開発が各方面で行われている。この大型リチウムイオン二次電池では電池が大型化するほど使用時の発熱を無視することができなくなり、周囲の環境温度が室温温度付近であっても電池内部が比較的高温になりやすい。また、小型携帯機器用などとして使用される比較的小型の電池であっても、真夏の自動車の車室内などの高温環境下で使用されることもあり、電池内部が比較的高温となる場合がある。このような問題からマンガン为原料とする正極活物質の実用化は非常に難しい。

【0007】

ところでポストコバルト複合酸化物としてニッケル複合酸化物の研究が盛んに行われている。例えば LiNiO_2 のようなニッケル複合酸化物は、理論容量が 180~200 mAh/g と LiCoO_2 系活物質や LiMn_2O_4 系活物質より大きくなり、かつ平均約 3.6 V の最適な放電電位を有するため、非常に有望な正極活物質である。しかしながら、 LiNiO_2 の結晶構造が不安定なため、充放電サイクル試験において初期の放電容量が充放電回数と共に大きく減少する問題や、 LiNiO_2 を用いて作製したリチウムイオン二次電池の釘刺し試験では破裂・発火に至る安全性上の問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、活物質の結晶構造が安定で、釘刺し試験における破裂発火が皆無で、安全性が高く、かつ長寿命なリチウムイオン二次電池を提供しようとする

るものである。

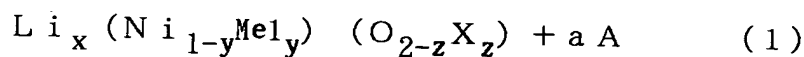
【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る第1のリチウムイオン二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、

前記活物質は、下記の化学式(1)で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とする。

【0010】



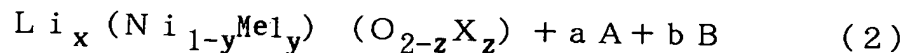
但し、前記MeはB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、y及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下の範囲内である。

【0011】

本発明に係る第2のリチウムイオン二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、

前記活物質は、下記の化学式(2)で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とする。

【0012】



但し、前記MeはB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、y及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 0.0

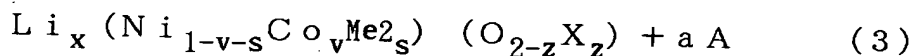
$0.5 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下の範囲内で、前記BはSi及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Bの含有量bは20ppm以上、500ppm以下の範囲内である。

【0013】

本発明に係る第3のリチウムイオン二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、

前記活物質は、下記の化学式(3)で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とする。

【0014】



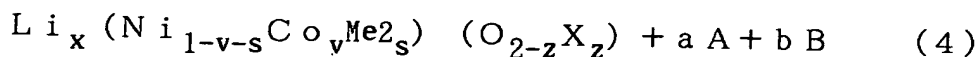
但し、前記Me2はB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、v、s及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq s \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下の範囲内である。

【0015】

本発明に係る第4のリチウムイオン二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、

前記活物質は、下記の化学式(4)で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とする。

【0016】



但し、前記Me2はB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn

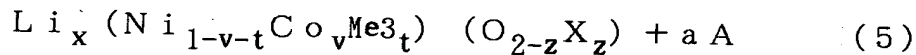
、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、v、s及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq s \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下の範囲内で、前記BはSi及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Bの含有量bは20ppm以上、500ppm以下の範囲内である。

【0017】

本発明に係る第5のリチウムイオン二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、

前記活物質は、下記の化学式(5)で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とする。

【0018】



但し、前記Me3はTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta及びWよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、v、t及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq t \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下の範囲内である。

【0019】

本発明に係る第6のリチウムイオン二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、

前記活物質は、下記の化学式(6)で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とする。

【 0 0 2 0 】



但し、前記Me3はTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta及びWよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、v、t及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq t \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下の範囲内で、前記BはSi及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Bの含有量bは20ppm以上、500ppm以下の範囲内である。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備する。前記活物質は、後述する第1の正極活物質～第6の正極活物質のうち少なくとも1種類を含む。

【 0 0 2 2 】

前記非水電解質としては、例えば、非水溶媒に電解質を溶解させることにより調製される液体状非水電解質（非水電解液）、高分子材料に非水溶媒と電解質を保持させた高分子ゲル状非水電解質、電解質を主成分とする高分子固体電解質、リチウムイオン伝導性を有する無機固体非水電解質等を挙げることができる。なお、各非水電解質に含有される非水溶媒及び電解質には、後述する液状非水電解質において説明するものを使用することができる。

【 0 0 2 3 】

前記ゲル状非水電解質に含まれる高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレンオキシド（PEO）、あるいはアクリロニトリル、アクリレート、フッ化ビニリデンもしくはエチレンオキシドを単量体として含むポリマー等を挙げることができる。また、前記高分子固体電解質に含有される高分子材料としては、例えば

、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリエチレンオキシド (PEO)、あるいはアクリロニトリル、フッ化ビニリデンもしくはエチレンオキシドを単量体として含むポリマー等を挙げることができる。一方、前記無機固体非水電解質としては、例えば、リチウムを含有したセラミック材料を挙げることができる。具体的には、 Li_3N 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}$ ガラス等を挙げることができる。

【0024】

以下、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例を説明する。

【0025】

このリチウムイオン二次電池は、第1の正極活物質～第6の正極活物質のうち少なくとも1種類を含む正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、少なくとも前記セパレータに含浸される液状非水電解質とを具備する。

【0026】

前記正極、セパレータ、負極及び液状非水電解質について詳しく説明する。

【0027】

1) 正極

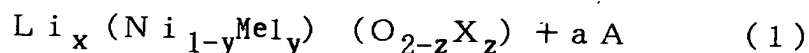
この正極は、集電体と、前記集電体に担持され、第1の正極活物質～第6の正極活物質のうち少なくとも1種類を含む正極層とを有する。

【0028】

(第1の正極活物質)

この第1の正極活物質は、下記の化学式(1)で表わされる組成を有する複合酸化物を含む。

【0029】



但し、前記MeはB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロ

ゲン元素で、モル比 x 、 y 及び z は、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記 A は Na 、 K 、 Ca 及び S よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素で、前記複合酸化物中の前記 A の含有量 a は 20 ppm 以上、 3000 ppm 以下である。

【0030】

リチウムのモル比 x について説明する。モル比 x を 0.02 未満にすると、複合酸化物の結晶構造が非常に不安定になるため、二次電池のサイクル特性が劣化すると共に、安全性が低下する。一方、モル比 x が 1.3 を超えると、二次電池の放電容量並びに安全性が低下する。モル比 x のより好ましい範囲は、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。

【0031】

元素 $Me1$ のモル比 y について説明する。モル比 y を 0.005 未満にすると、二次電池の安全性を向上させることが困難になる。一方、モル比 y が 0.5 を超えると、放電容量が大きく低下する。モル比 y のより好ましい範囲は、 $0.01 \leq y \leq 0.35$ である。また、元素 $Me1$ の中でも、 Al 、 Ti 、 Mn 、 Nb 、 Ta が好ましい。

【0032】

ハロゲン元素 X のモル比 z について説明する。モル比 z を 0.01 未満にすると、二次電池のサイクル特性並びに安全性を向上させることが困難になる。一方、モル比 z が 0.5 を超えると、放電容量が大きく低下する。モル比 z のより好ましい範囲は、 $0.02 \leq z \leq 0.3$ である。また、ハロゲン元素 X は、 F であることが好ましい。

【0033】

複合酸化物中に含有される元素 A について説明する。複合酸化物中に元素 A を含有させることによって、短絡などにより二次電池に大電流が流れた際に電池温度が急激に上昇するのを抑制することができ、二次電池の安全性を向上することができる。複合酸化物中の元素 A の含有量 a を 20 ppm 未満にすると、大電流が流れた際の電池の急激な発熱を抑えることが困難になる。一方、複合酸化物中の元素 A の含有量 a が 3000 ppm を超えると、充放電サイクル特性が劣化す

る。

【 0 0 3 4 】

また、複合酸化物中の元素Aの最適な含有量aは、元素Aの種類によって異なる傾向があり、以下に説明するように設定することが望ましい。

【 0 0 3 5 】

元素AをNa、K及びSよりなる群から選択される1種類以上にする際、元素Aの含有量aは20～3000ppmの範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。元素Aの含有量aを20ppm未満にすると、二次電池の安全性を改善することが困難になる可能性がある。一方、元素Aの含有量aが3000ppmを超えると、充放電サイクル特性が劣化する。含有量aのより好ましい範囲は $20\text{ppm} \leq a \leq 1500\text{ppm}$ 、さらに好ましい範囲は $20\text{ppm} \leq a \leq 1000\text{ppm}$ である。また、含有量aの下限値は、50ppmにすることがより好ましい。

【 0 0 3 6 】

一方、元素AとしてCaを用いる場合、元素Aの含有量aは20～500ppmの範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。元素Aの含有量aを20ppm未満にすると、二次電池の安全性を改善することが困難になる可能性がある。一方、元素Aの含有量aが500ppmを超えると、充放電サイクル特性が劣化する。含有量aのより好ましい範囲は、 $20\text{ppm} \leq a \leq 300\text{ppm}$ である。

【 0 0 3 7 】

これら元素Aは、単独の添加でも十分に安全性を向上することが可能であるが、複数種の元素を添加することによりさらに安全性を向上することが可能である。元素Aとしては、NaとSの組み合わせ、CaとNaとSの組み合わせ、NaとCaの組み合わせ、SとCaの組み合わせが好ましい。

【 0 0 3 8 】

前述した化学式(1)で表わされる複合酸化物においては、Na、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類からなる元素Aが偏析していることが好ましい。特に、元素Aは、複合酸化物の結晶粒の境界に存在する三重点に

析出していることが望ましい。複合酸化物の結晶構造をこのような構成にすることによって、二次電池の安全性とサイクル特性の双方をより向上することができる。

【 0 0 3 9 】

前記複合酸化物のうち好ましい組成の一つは、ハロゲン元素XがFであり、モル比x、y及びzが $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.3$ で示されるものである。

【 0 0 4 0 】

前記複合酸化物は、例えば、固相法、共沈法または水熱合成法で作製される。中でも、各元素の化合物の粉末を、酸素ガスを含む雰囲気において $450 \sim 550^\circ\text{C}$ の温度で2～20時間焼成し、次いで $630 \sim 730^\circ\text{C}$ で2～50時間焼成することにより、化学式(1)で表わされる組成を有する複合酸化物を得ることが望ましい。1段階目の熱処理温度が 550°C を超えたり、あるいは2段階目の熱処理温度が 730°C よりも高くなると、元素Aが溶融して粒子の表面に付着するため、リチウムの吸蔵・放出が阻害され、二次電池の安全性とサイクル特性を改善することが困難になる。焼成温度と焼成時間を前記範囲内に規定した二段階熱処理を施すことによって、酸素層-Li層-酸素層-(Ni+Me1)層-酸素層-Li層を規則的に配列することができると共に、結晶粒の境界に存在する三重点に元素Aを析出させることができる。その結果、二次電池の安全性と充放電サイクル特性をより向上することができる。

【 0 0 4 1 】

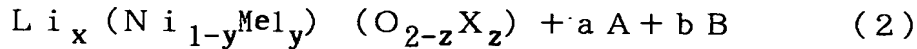
以上説明したような本発明に係る第1の正極活物質を含む正極を備えたりチウムイオン二次電池は、釘刺し試験のように短絡状態となり大電流が流れた際に電池温度が急激に上昇するのを抑制することができるため、破裂及び発火を未然に防止することができ、安全性を向上することができる。これは、Na、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類からなる元素Aが正極活物質の直流抵抗を低下させる作用を及ぼし、大電流が流れた際のジュール熱による発熱が抑制されるためであると推測される。また、本発明に係る二次電池によると、高い放電容量と優れたサイクル特性を実現することができる。

【0042】

(第2の正極活物質)

この第2の正極活物質は、下記の化学式(2)で表わされる組成を有する複合酸化物を含む。

【0043】



但し、前記MeはB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比 x 、 y 及び z は、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量 a は20～3000ppmの範囲内で、前記BはSi及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Bの含有量 b は20ppm以上、500ppm以下の範囲内である。

【0044】

リチウムのモル比 x を前記範囲に規定するのは、前述した第1の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。モル比 x のより好ましい範囲は、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。

【0045】

元素Meのモル比 y を前記範囲に規定するのは、前述した第1の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。モル比 y のより好ましい範囲は、 $0.01 \leq y \leq 0.35$ である。また、元素Meのうちより好ましい元素としては、前述した第1の正極活物質で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0046】

ハロゲン元素Xのモル比 z を前記範囲に規定するのは、前述した第1の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。モル比 z のより好ましい範囲は、 $0.02 \leq z \leq 0.3$ である。また、ハロゲン元素Xは、Fであることが好

ましい。

【 0 0 4 7 】

複合酸化物中に含有される元素Aの含有量aを前記範囲に規定するのは、前述した第1の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。また、複合酸化物中の元素Aの最適な含有量aは、元素Aの種類によって異なる傾向がある。元素AをNa、K及びSよりなる群から選択される1種類以上にする際、元素Aの含有量aは第1の正極活物質で説明したのと同様な理由により20～3000ppmの範囲内にすることが好ましい。含有量aのより好ましい範囲は $20\text{ppm} \leq a \leq 1500\text{ppm}$ 、さらに好ましい範囲は $20\text{ppm} \leq a \leq 1000\text{ppm}$ である。また、含有量aの下限值は、50ppmにすることがより好ましい。一方、元素AとしてCaを用いる場合、元素Aの含有量aは第1の正極活物質で説明したのと同様な理由により20～500ppmの範囲内にすることが好ましい。含有量aのより好ましい範囲は、 $20\text{ppm} \leq a \leq 300\text{ppm}$ である。

【 0 0 4 8 】

これら元素Aは、単独の添加でも十分に安全性を向上することが可能であるが、複数種の元素を添加することによりさらに安全性を向上することが可能である。元素Aの好ましい組み合わせとしては、前述した第1の正極で説明したようなものを挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

複合酸化物中に含有される元素Bについて説明する。複合酸化物中に元素Bを含有させることによって、短絡などにより二次電池に大電流が流れた際の電池温度の上昇をさらに抑えることができ、二次電池の安全性をより改善することができる。元素Bの含有量bを20ppm未満にすると、二次電池の安全性を十分に向上させることが困難になる恐れがある。一方、元素Bの含有量bが500ppmを超えると、充放電サイクル特性が大きく低下する可能性がある。元素Bの含有量bのより好ましい範囲は、 $20\text{ppm} \leq b \leq 250\text{ppm}$ である。また、元素BをSi及びFeから構成することによって、二次電池の安全性と充放電サイクル特性を更に改善することが可能である。

【 0 0 5 0 】

前述した化学式（２）で表わされる複合酸化物においては、Na、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも１種類からなる元素AとSi及びFeよりなる群から選択される少なくとも１種類からなる元素Bが偏析していることが好ましい。特に、元素Aと元素Bは、複合酸化物の結晶粒の境界に存在する三重点に析出していることが望ましい。複合酸化物の結晶構造をこのような構成にすることによって、二次電池の安全性とサイクル特性の双方をより向上することができる。

【 0 0 5 1 】

前記複合酸化物は、例えば、固相法、共沈法または水熱合成法で作製される。中でも、各元素の化合物の粉末を、酸素ガスを含む雰囲気において450～550℃の温度で2～20時間焼成し、次いで630～730℃で2～50時間焼成することにより、化学式（２）で表わされる組成を有する複合酸化物を得ることが望ましい。１段階目の熱処理温度が550℃を超えたり、あるいは２段階目の熱処理温度が730℃よりも高くなると、元素Aの化合物及び元素Bの化合物が溶融して粒子の表面に付着するため、リチウムの吸蔵・放出が阻害され、二次電池の安全性とサイクル特性を改善することが困難になる。焼成温度と焼成時間を前記範囲内に規定した二段階熱処理を施すことによって、酸素層－Li層－酸素層－（Ni＋Me1）層－酸素層－Li層を規則的に配列することができると共に、結晶粒の境界に存在する三重点に元素A及び元素Bを析出させることができる。その結果、二次電池の安全性と充放電サイクル特性をより向上することができる。

【 0 0 5 2 】

以上説明したような本発明に係る第２の正極活物質を含む正極を備えたリチウムイオン二次電池は、釘刺し試験のように短絡状態となり大電流が流れた際に電池温度が急激に上昇するのを抑制することができるため、破裂及び発火を未然に防止することができ、安全性を向上することができる。これは、Na、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも１種類からなる元素A並びにSi及びFeよりなる群から選択される少なくとも１種類からなる元素Bが、正極活物質の直流抵抗を低下させる機能をそれぞれ有し、元素Aと元素Bの相乗効果によっ

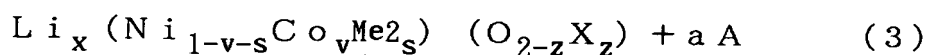
て大電流が流れた際のジュール熱による発熱が十分に抑制されるためであると推測される。また、本発明に係る二次電池によると、高い放電容量と優れたサイクル特性を実現することができる。

【0053】

(第3の正極活物質)

この第3の正極活物質は、下記の化学式(3)で表わされる組成を有する複合酸化物を含む。

【0054】



但し、前記Me2はB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、v、s及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq s \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20～3000ppmの範囲内である。

【0055】

リチウムのモル比xについて説明する。モル比xを0.02未満にすると、複合酸化物の結晶構造が非常に不安定になるため、二次電池のサイクル特性が劣化すると共に、安全性が低下する。一方、モル比xが1.3を超えると、二次電池の放電容量並びに安全性が低下する。モル比xのより好ましい範囲は、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。

【0056】

Coのモル比vについて説明する。複合酸化物にCoを含有させることによって、釘刺し試験のような短絡時の電池からのガス噴出を抑制することができると共に、短絡時の電池の温度上昇をさらに抑えることが可能となる。モル比vを0.005未満にすると、二次電池の安全性を十分に向上させることが困難になる。一方、モル比vが0.5を超えると、充放電サイクル特性および放電容量が大き

く低下する。

【0057】

元素Me₂のモル比sについて説明する。モル比sを0.005未満にすると、二次電池の安全性を向上させることが困難になる。一方、モル比sが0.5を超えると、放電容量が大きく低下する。モル比sのより好ましい範囲は、 $0.01 \leq s \leq 0.35$ である。また、元素Me₂の中でも、Al、Ti、Mn、Nb、Taが好ましい。

【0058】

ハロゲン元素Xのモル比zについて説明する。モル比zを0.01未満にすると、二次電池のサイクル特性並びに安全性を向上させることが困難になる。一方、モル比zが0.5を超えると、放電容量が大きく低下する。モル比zのより好ましい範囲は、 $0.02 \leq z \leq 0.3$ である。また、ハロゲン元素Xは、Fであることが好ましい。

【0059】

前記複合酸化物のうち好ましい組成の一つは、ハロゲン元素XがFであり、モル比x、v、s及びzが $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq s \leq 0.35$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.3$ で示されるものである。

【0060】

複合酸化物中に含有される元素Aの含有量aを前記範囲に規定するのは、前述した第1の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。また、複合酸化物中の元素Aの最適な含有量aは、元素Aの種類によって異なる傾向がある。元素AをNa、K及びSよりなる群から選択される1種類以上にする際、元素Aの含有量aは第1の正極活物質で説明したのと同様な理由により20～3000ppmの範囲内にすることが好ましい。含有量aのより好ましい範囲は $20\text{ppm} \leq a \leq 1500\text{ppm}$ 、さらに好ましい範囲は $20\text{ppm} \leq a \leq 1000\text{ppm}$ である。また、含有量aの下限值は、50ppmにすることがより好ましい。一方、元素AとしてCaを用いる場合、元素Aの含有量aは第1の正極活物質で説明したのと同様な理由により20～500ppmの範囲内にすることが好ましい。含有量aのより好ましい範囲は、 $20\text{ppm} \leq a \leq 300\text{ppm}$ である。

【 0 0 6 1 】

これら元素Aは、単独の添加でも十分に安全性を向上することが可能であるが、複数種の元素を添加することによりさらに安全性を向上することが可能である。元素Aの好ましい組み合わせとしては、前述した第1の正極で説明したようなものを挙げることができる。

【 0 0 6 2 】

前述した化学式(3)で表わされる複合酸化物においては、Na、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類からなる元素Aが偏析していることが好ましい。特に、元素Aは、複合酸化物の結晶粒の境界に存在する三重点に析出していることが望ましい。複合酸化物の結晶構造をこのような構成にすることによって、二次電池の安全性とサイクル特性の双方をより向上することができる。

【 0 0 6 3 】

前記複合酸化物は、例えば、固相法、共沈法または水熱合成法で作製される。中でも、各元素の化合物の粉末を、酸素ガスを含む雰囲気において450～550℃の温度で2～20時間焼成し、次いで630～730℃で2～50時間焼成することにより、化学式(3)で表わされる組成を有する複合酸化物を得ることが望ましい。このような方法によると、酸素層-Li層-酸素層-(Ni+Co+Me₂)層-酸素層-Li層を規則的に配列することができると共に、結晶粒の境界に存在する三重点に元素Aを析出させることができる。その結果、二次電池の安全性と充放電サイクル特性をより向上することができる。

【 0 0 6 4 】

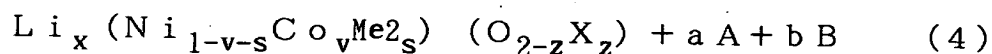
以上説明したような本発明に係る第3の正極活物質を含む正極を備えたりチウムイオン二次電池は、釘刺し試験のように短絡状態となり大電流が流れた際に電池温度が急激に上昇するのを効果的に抑制することができるため、ガス噴出及び発火の危険性をさらに低くすることができ、安全性を大幅に向上することができる。また、本発明に係る二次電池によると、高い放電容量を有すると共に、充放電サイクル特性をより向上することができる。

【 0 0 6 5 】

(第4の正極活物質)

この第4の正極活物質は、下記の化学式(4)で表わされる組成を有する複合酸化物を含む。

【0066】



但し、前記Me2はB、Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Sn、La、Hf、Ta、W、Re、Pb及びBiよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、v、s及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq s \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20～3000ppmの範囲内で、前記BはSi及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Bの含有量bは20ppm以上、500ppm以下の範囲内である。

【0067】

リチウムのモル比xを前記範囲に規定するのは、前述した第3の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。モル比xのより好ましい範囲は、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。

【0068】

Coのモル比vを前記範囲に規定するのは、前述した第3の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。

【0069】

元素Me2のモル比sを前記範囲に規定するのは、前述した第3の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。モル比sのより好ましい範囲は、 $0.01 \leq s \leq 0.35$ である。また、元素Me2のうちより好ましい元素には、前述した第3の正極活物質で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0070】

ハロゲン元素Xのモル比 z を前記範囲に規定するのは、前述した第3の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。モル比 z のより好ましい範囲は、 $0.02 \leq z \leq 0.3$ である。また、ハロゲン元素Xは、Fであることが好ましい。

【0071】

複合酸化物中に含有される元素Aの含有量 a を前記範囲に規定するのは、前述した第1の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。また、複合酸化物中の元素Aの最適な含有量 a は、元素Aの種類によって異なる傾向がある。元素AをNa、K及びSよりなる群から選択される1種類以上にする際、元素Aの含有量 a は第1の正極活物質で説明したのと同様な理由により $20 \sim 3000 \text{ ppm}$ の範囲内にすることが好ましい。含有量 a のより好ましい範囲は $20 \text{ ppm} \leq a \leq 1500 \text{ ppm}$ 、さらに好ましい範囲は $20 \text{ ppm} \leq a \leq 1000 \text{ ppm}$ である。また、含有量 a の下限值は、 50 ppm にすることがより好ましい。一方、元素AとしてC a を用いる場合、元素Aの含有量 a は第1の正極活物質で説明したのと同様な理由により $20 \sim 500 \text{ ppm}$ の範囲内にすることが好ましい。含有量 a のより好ましい範囲は、 $20 \text{ ppm} \leq a \leq 300 \text{ ppm}$ である。

【0072】

これら元素Aは、単独の添加でも十分に安全性を向上することが可能であるが、複数種の元素を添加することによりさらに安全性を向上することが可能である。元素Aの好ましい組み合わせとしては、前述した第1の正極で説明したようなものを挙げることができる。

【0073】

複合酸化物中の元素Bの含有量 b を前記範囲に規定するのは、前述した第1の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。元素Bの含有量 b のより好ましい範囲は、 $20 \text{ ppm} \leq b \leq 250 \text{ ppm}$ である。また、元素BをSi及びFeから構成することによって、二次電池の安全性と充放電サイクル特性を更に改善することが可能である。

【0074】

前述した化学式(4)で表わされる複合酸化物においては、Na、K、Ca及

びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類からなる元素AとSi及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類からなる元素Bが偏析していることが好ましい。特に、元素Aと元素Bは、複合酸化物の結晶粒の境界に存在する三重点に析出していることが望ましい。複合酸化物の結晶構造をこのような構成にすることによって、二次電池の安全性とサイクル特性の双方をより向上することができる。

【0075】

前記複合酸化物は、例えば、固相法、共沈法または水熱合成法で作製される。中でも、各元素の化合物の粉末を、酸素ガスを含む雰囲気において450～550℃の温度で2～20時間焼成し、次いで630～730℃で2～50時間焼成することにより、化学式(4)で表わされる組成を有する複合酸化物を得ることが望ましい。このような方法によると、酸素層-Li層-酸素層-(Ni+Co+Me₂)層-酸素層-Li層を規則的に配列することができると共に、結晶粒の境界に存在する三重点に元素A及び元素Bを析出させることができる。その結果、二次電池の安全性と充放電サイクル特性をより向上することができる。

【0076】

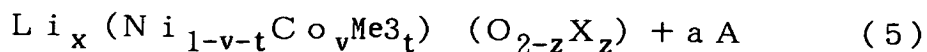
以上説明したような本発明に係る第4の正極活物質を含む正極を備えたりチウムイオン二次電池は、釘刺し試験のように短絡状態となり大電流が流れた際に電池温度が急激に上昇するのを効果的に抑制することができるため、ガス噴出及び発火の危険性をさらに低くすることができ、安全性を大幅に向上することができる。また、本発明に係る二次電池によると、高い放電容量を有すると共に、充放電サイクル特性をより向上することができる。

【0077】

(第5の正極活物質)

この第5の正極活物質は、下記の化学式(5)で表わされる組成を有する複合酸化物を含む。

【0078】



但し、前記Me₃はTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta及びWより

なる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比 x 、 v 、 t 及び z は、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq t \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量 a は20ppm以上、3000ppm以下である。

【0079】

リチウムのモル比 x について説明する。モル比 x を0.02未満にすると、複合酸化物の結晶構造が非常に不安定になるため、二次電池のサイクル特性が劣化すると共に、安全性が低下する。一方、モル比 x が1.3を超えると、二次電池の放電容量並びに安全性が低下する。モル比 x のより好ましい範囲は、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。

【0080】

元素Me3のモル比 t について説明する。モル比 t を0.005未満にすると、二次電池の安全性を向上させることが困難になる。一方、モル比 t が0.5を超えると、放電容量が大きく低下する。モル比 t のより好ましい範囲は、 $0.01 \leq t \leq 0.35$ である。また、元素Me3の中でも、Ti、Nb、Taが好ましい。

【0081】

Coのモル比 v について説明する。複合酸化物にCoを含有させることによって、釘刺し試験のような短絡時の電池からのガス噴出を抑制することができると共に、短絡時の電池の温度上昇をさらに抑えることが可能となる。モル比 v を0.005未満にすると、二次電池の安全性を十分に向上させることが困難になる。一方、モル比 y が0.5を超えると、充放電サイクル特性および放電容量が大きく低下する。

【0082】

ハロゲン元素Xのモル比 z について説明する。モル比 z を0.01未満にすると、二次電池のサイクル特性並びに安全性を向上させることが困難になる。一方、モル比 z が0.5を超えると、放電容量が大きく低下する。モル比 z のより好

ましい範囲は、 $0.02 \leq z \leq 0.3$ である。また、ハロゲン元素Xは、Fであることが好ましい。

【0083】

前記複合酸化物のうち好ましい組成の一つは、ハロゲン元素XがFであり、モル比x、v、t及びzが $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq t \leq 0.35$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.3$ で示されるものである。

【0084】

複合酸化物中に含有される元素Aの含有量aを前記範囲に規定するのは、前述した第1の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。また、複合酸化物中の元素Aの最適な含有量aは、元素Aの種類によって異なる傾向がある。元素AをNa、K及びSよりなる群から選択される1種類以上にする際、元素Aの含有量aは第1の正極活物質で説明したのと同様な理由により20～3000ppmの範囲内にすることが好ましい。含有量aのより好ましい範囲は $20\text{ppm} \leq a \leq 1500\text{ppm}$ 、さらに好ましい範囲は $20\text{ppm} \leq a \leq 1000\text{ppm}$ である。また、含有量aの下限值は、50ppmにすることがより好ましい。一方、元素AとしてCaを用いる場合、元素Aの含有量aは第1の正極活物質で説明したのと同様な理由により20～500ppmの範囲内にすることが好ましい。含有量aのより好ましい範囲は、 $20\text{ppm} \leq a \leq 300\text{ppm}$ である。

【0085】

これら元素Aは、単独の添加でも十分に安全性を向上することが可能であるが、複数種の元素を添加することによりさらに安全性を向上することが可能である。元素Aの好ましい組み合わせとしては、前述した第1の正極で説明したようなものを挙げることができる。

【0086】

前述した化学式(5)で表わされる複合酸化物においては、Na、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類からなる元素Aが偏析していることが好ましい。特に、元素Aは、複合酸化物の結晶粒の境界に存在する三重点に析出していることが望ましい。複合酸化物の結晶構造をこのような構成にすることによって、二次電池の安全性とサイクル特性の双方をより向上することができ

る。

【 0 0 8 7 】

前記複合酸化物は、例えば、固相法、共沈法または水熱合成法で作製される。中でも、各元素の化合物の粉末を、酸素ガスを含む雰囲気において450～550℃の温度で2～20時間焼成し、次いで630～730℃で2～50時間焼成することにより、化学式(5)で表わされる組成を有する複合酸化物を得ることが望ましい。このような方法によると、酸素層-Li層-酸素層-(Ni+Co+Me3)層-酸素層-Li層を規則的に配列することができると共に、結晶粒の境界に存在する三重点に元素Aを析出させることができる。その結果、二次電池の安全性と充放電サイクル特性をより向上することができる。

【 0 0 8 8 】

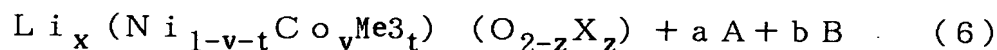
以上説明したような本発明に係る第5の正極活物質を含む正極を備えたりチウムイオン二次電池は、釘刺し試験のように短絡状態となり大電流が流れた際に電池温度が急激に上昇するのを抑制することができるため、破裂及び発火を未然に防止することができ、安全性を大幅に向上することができる。また、この二次電池は、高い放電容量と、優れた充放電サイクル特性を実現することができる。

【 0 0 8 9 】

(第6の正極活物質)

この第6の正極活物質は、下記の化学式(6)で表わされる組成を有する複合酸化物を含む。

【 0 0 9 0 】



但し、前記Me3はTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta及びWよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、前記XはF、Cl、Br及びIよりなる群から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン元素で、モル比x、v、t及びzは、それぞれ、 $0.02 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.005 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq t \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ を示し、前記AはNa、K、Ca及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素で、前記複合酸化物中の前記Aの含有量aは20ppm以上、3000ppm以下で、前記BはSi及びF

e よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素で、前記複合酸化物中の前記 B の含有量 b は 2 0 p p m 以上、5 0 0 p p m 以下の範囲内である。

【0 0 9 1】

リチウムのモル比 x を前記範囲に規定するのは、前述した第 5 の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。モル比 x のより好ましい範囲は、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ である。

【0 0 9 2】

元素 Me3 のモル比 t を前記範囲に規定するのは、前述した第 5 の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。モル比 t のより好ましい範囲は、 $0.01 \leq t \leq 0.35$ である。また、元素 Me3 のうち好ましい元素としては、前述した第 5 の正極活物質で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0 0 9 3】

C o のモル比 v を前記範囲に規定するのは、前述した第 5 の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。

【0 0 9 4】

ハロゲン元素 X のモル比 z を前記範囲に規定するのは、前述した第 5 の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。モル比 z のより好ましい範囲は、 $0.02 \leq z \leq 0.3$ である。また、ハロゲン元素 X は、F であることが好ましい。

【0 0 9 5】

複合酸化物中に含有される元素 A の含有量 a を前記範囲に規定するのは、前述した第 1 の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。また、複合酸化物中の元素 A の最適な含有量 a は、元素 A の種類によって異なる傾向がある。元素 A を N a、K 及び S よりなる群から選択される 1 種類以上にする際、元素 A の含有量 a は第 1 の正極活物質で説明したのと同様な理由により 2 0 ~ 3 0 0 0 p p m の範囲内にすることが好ましい。含有量 a のより好ましい範囲は $20\text{ppm} \leq a \leq 1500\text{ppm}$ 、さらに好ましい範囲は $20\text{ppm} \leq a \leq 1000\text{ppm}$ である。また、含有量 a の下限値は、5 0 p p m にすることがより好ましい。一方、元素 A として C a を用いる場合、元素 A の含有量 a は第 1 の正極活物質で説明したのと同様な理

由により 20～500ppm の範囲内にすることが好ましい。含有量 a のより好ましい範囲は、 $20\text{ppm} \leq a \leq 300\text{ppm}$ である。

【0096】

これら元素 A は、単独の添加でも十分に安全性を向上することが可能であるが、複数種の元素を添加することによりさらに安全性を向上することが可能である。元素 A の好ましい組み合わせとしては、前述した第 1 の正極で説明したようなものを挙げることができる。

【0097】

複合酸化物中の元素 B の含有量 b を前記範囲に規定するのは、前述した第 1 の正極活物質で説明したのと同様な理由によるものである。元素 B の含有量 b のより好ましい範囲は、 $20\text{ppm} \leq b \leq 250\text{ppm}$ である。また、元素 B を Si 及び Fe から構成することによって、二次電池の安全性と充放電サイクル特性を更に改善することが可能である。

【0098】

前述した化学式 (6) で表わされる複合酸化物においては、Na、K、Ca 及び S よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類からなる元素 A と Si 及び Fe よりなる群から選択される少なくとも 1 種類からなる元素 B が偏析していることが好ましい。特に、元素 A と元素 B は、複合酸化物の結晶粒の境界に存在する三重点に析出していることが望ましい。複合酸化物の結晶構造をこのような構成にすることによって、二次電池の安全性とサイクル特性の双方をより向上することができる。

【0099】

前記複合酸化物は、例えば、固相法、共沈法または水熱合成法で作製される。中でも、各元素の化合物の粉末を、酸素ガスを含む雰囲気において 450～550℃ の温度で 2～20 時間焼成し、次いで 630～730℃ で 2～50 時間焼成することにより、化学式 (6) で表わされる組成を有する複合酸化物を得ることが望ましい。このような方法によると、酸素層-Li 層-酸素層-(Ni+Co+Me₃) 層-酸素層-Li 層を規則的に配列することができると共に、結晶粒の境界に存在する三重点に元素 A 及び元素 B を析出させることができる。その結果

、二次電池の安全性と充放電サイクル特性をより向上することができる。

【 0 1 0 0 】

以上説明したような本発明に係る第 6 の正極活物質を含む正極を備えたりチウムイオン二次電池は、釘刺し試験のように短絡状態となり大電流が流れた際に電池温度が急激に上昇するのを抑制することができるため、破裂及び発火を未然に防止することができ、安全性を大幅に向上することができる。また、この二次電池は、高い放電容量と、優れた充放電サイクル特性を実現することができる。

【 0 1 0 1 】

これら第 1 の正極活物質～第 6 の正極活物質のうち、第 1 ～第 4 の正極活物質は、安全性とサイクル特性の双方を優れたものにすることができるため、好ましい。特に好ましいのは、第 3 及び第 4 の正極活物質である。

【 0 1 0 2 】

前記正極は、例えば、前記第 1 の正極活物質～第 6 の正極活物質のうち少なくとも 1 種類、電気伝導助剤および結着剤を混合し、集電体に圧着することにより作製されるか、もしくは前記正極活物質、電気伝導助剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、この懸濁物を集電体に塗布し、乾燥することにより作製される。

【 0 1 0 3 】

前記電気伝導助剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等をあげることができる。

【 0 1 0 4 】

前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。

【 0 1 0 5 】

前記正極活物質、電気伝導助剤および結着剤の配合割合は、正極活物質 8 0 ～ 9 5 重量%、電気伝導助剤 3 ～ 2 0 重量%、結着剤 2 ～ 7 重量%の範囲にすることが好ましい。前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。前記集電体を構成する材料としては、例えば、アルミニウム、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。

【0106】

2) セパレータ

前記セパレータとしては、例えば、合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等を用いることができる。

【0107】

3) 負極

この負極は、リチウムを吸蔵（ドーブ）・放出（脱ドーブ）することが可能な材料を含む。

【0108】

かかる材料としては、例えば、リチウム金属、リチウムを吸蔵・放出することが可能なLi含有合金、リチウムを吸蔵・放出することが可能な金属酸化物、リチウムを吸蔵・放出することが可能な金属硫化物、リチウムを吸蔵・放出することが可能な金属窒化物、リチウムを吸蔵・放出することが可能なカルコゲン化合物、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な炭素材料等を挙げることができる。特に、前記カルコゲン化合物あるいは前記炭素材料を含む負極は、安全性が高く、かつ二次電池のサイクル寿命を向上できるため、望ましい。

【0109】

前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料としては、たとえば、コークス、炭素繊維、熱分解気相炭素物、黒鉛、樹脂焼成体、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズピッチ球状カーボン等を挙げることができる。前述した種類の炭素材料は、電極容量を高くすることができるため、望ましい。

【0110】

前記カルコゲン化合物としては、二硫化チタン、二硫化モリブデン、セレン化ニオブ、酸化スズ等を挙げることができる。このようなカルコゲン化合物を負極に用いると電池電圧は低下するものの前記負極の容量が増加するため、前記二次電池の容量が向上される。

【0111】

前記炭素材料を含む負極は、例えば、前記炭素材料と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥することにより作製される。

【0112】

この場合、結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。さらに、炭素材料および結着剤の配合割合は、炭素材料 90～98 重量%、結着剤 2～10 重量%の範囲にすることが好ましい。また、前記集電体としては、例えばアルミニウム、ステンレス、ニッケル等の導電性基板を用いることができる。前記集電体は、多孔質構造にしても、無孔にしても良い。

【0113】

4) 液状非水電解質 (非水電解液)

この液状非水電解質は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0114】

前記非水溶媒としては、例えば、環状カーボネートや、鎖状カーボネート (例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等)、環状エーテルや鎖状エーテル (例えば、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン等)、環状エステルや鎖状エステル (例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 σ -バレロラクトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル等)などを挙げることができる。非水溶媒には、前述した種類の中から選ばれる1種または2～5種の混合溶媒が用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0115】

前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] などのリチウム塩が挙げられる。かかる電解質としては、これから選ばれる1種又は2～3種のリチウム塩を用いることができるが、これらに限定さ

れるものではない。

【0116】

前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2mol/Lの範囲内にすることが望ましい。

【0117】

本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例を図1～図3に示す。

【0118】

図1は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例である円筒形リチウムイオン二次電池を示す部分切欠斜視図で、図2は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図で、図3は、図2のA部を示す断面図である。

【0119】

図1に示すように、例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5及び負極6をこの順序で積層した帯状物を渦巻き状に巻回した構造になっている。

【0120】

前記容器1内には、非水電解液が収容されている。中央部に孔が開口されたPTC素子7、前記PTC素子7上に配置された安全弁8及び前記安全弁8に配置された帽子形状の正極端子9は、前記容器1の上部開口部に絶縁ガスケット10を介してかしめ固定されている。なお、前記正極端子9には、ガス抜き孔（図示しない）となる安全機構が組み込まれている。正極リード11の一端は、前記正極4に、他端は前記PTC素子7にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0121】

図2に示すように、例えばフィルム材からなる収納容器21内には、電極群22が収納されている。フィルム材としては、例えば、金属フィルム、熱可塑性樹脂などの樹脂製シート、金属層の片面または両面に熱可塑性樹脂のような樹脂層が被覆されているシート等を挙げることができる。電極群22は、正極、セパレ

ータ及び負極からなる積層物が偏平形状に捲回された構造を有する。前記積層物は、図3の下側から、セパレータ23、正極層24と正極集電体25と正極層24を備えた正極26、セパレータ23、負極層27と負極集電体28と負極層27を備えた負極29、セパレータ23、正極層24と正極集電体25と正極層24を備えた正極26、セパレータ23、負極層27と負極集電体28を備えた負極29がこの順番に積層された構造を有する。前記電極群22の最外周は、負極集電体28が位置している。帯状の正極リード30は、一端が電極群22の正極集電体25に接続され、かつ他端が収納容器21から延出されている。一方、帯状の負極リード31は、一端が電極群22の負極集電体28に接続され、かつ他端が収納容器21から延出されている。

【0122】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0123】

(実施例1～32及び比較例1～4)

出発原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、元素 MeI の酸化物、炭酸化物、硝酸化物と、 NaOH と、 KOH と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と、硫化化合物として硫化ナトリウム($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)及び硫酸化合物($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とを用意し、これらの化合物粉末から下記表1～3に示す組成($\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.88}\text{MeI}_{0.02})(\text{O}_{1.9}\text{X}_{0.1}) + a\text{A}$)になるように選択し、調合後、ヘンシェルミキサで30分混合することにより混合粉を作製した。この混合粉をアルミナサヤに入れて焼成を行った。焼成は5リットル/分の酸素をフローさせながら480℃で10時間保持した後、700℃で20時間行い正極活物質を得た。

【0124】

なお、正極活物質の組成分析は、グロー放電型質量分析法(GDMS: Glow Discharge Mass Spectrometry)を用いて行う。ここで、GDMSとは1Torr程度のAr雰囲気下で、一方の電極を試料として数kVの電圧をかけ、形成したグロー放電により試料表面をスパッタして、生成した試料イオンを電極にあるアパーチャから引き出して加速し、質量分析する方法である。このグロー放電型質量分析により

複合酸化物を構成する各元素の含有量が求められ、元素A以外の各元素の含有量をモル%に換算することにより、求める化学式を得る。以下の実施例により得られる正極活物質についても、組成分析は、グロー放電型質量分析法で行われる。

【0125】

ポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた溶液に、正極活物質としてリチウム含有複合酸化物粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックおよび人造黒鉛を加えて攪拌混合し、正極活物質92.2重量%、アセチレンブラック1.8重量%、人造黒鉛2.2重量%、ポリフッ化ビニリデン3.8重量%からなる正極合剤を調製した。この正極合剤をアルミニウム箔（厚さ20 μ m）の両面に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機を用いて加圧成形して正極を作製した。

【0126】

＜負極の作製＞

メソフェーズピッチを原料としたメソフェーズピッチ炭素繊維をアルゴン雰囲気下、1000℃で炭素化した後、平均繊維長30 μ m、平均繊維径11 μ m、粒度1～80 μ mに90体積%が存在するように、かつ粒径0.5 μ m以下の粒子が少なく（5%以下）なるように適度に粉碎した後、アルゴン雰囲気下で3000℃にて黒鉛化することにより炭素質物を製造した。

【0127】

ポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた溶液に前記炭素質物と人造黒鉛を加えて攪拌混合し、合剤組成が炭素質物86.5重量%、人造黒鉛9.5重量%、ポリフッ化ビニリデン4重量%からなる負極合剤を調製した。これを銅箔（厚さ15 μ m）の両面に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で加圧成形することにより負極を作製した。この際、成形後の正極の設計容量に対する負極の設計容量の比（容量バランス）が、1.03以上、1.1以下になるように充填密度と電極長さを調節した。

【0128】

＜非水電解液（液状非水電解質）の調製＞

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）を体積

比が 1 : 2 になるように混合した非水溶媒に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 M 溶解させることにより非水電解液を調製した。

【 0 1 2 9 】

＜電池の組立て＞

前記正極および前記負極に、それぞれ、アルミニウム製の正極リード、ニッケル製の負極リードを溶接した後、前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層し、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に捲回して電極群を作製した。

【 0 1 3 0 】

この電極群を有底円筒状容器内に収納し、前記負極リードを前記有底円筒状容器の底部に、前記正極リードを前記有底円筒状容器の開口部に配置する安全弁にそれぞれ溶接した。つづいて、前記有底円筒状容器内に非水電解液を 4 mL 注液し、前記電極群に前記非水電解液を十分に含浸させた。そして、前記安全弁上に正極端子を配置した後、かしめ固定した。以上のようにして、設計定格容量 1 6 0 0 m A h の円筒形のリチウムイオン二次電池 (1 8 6 5 0 サイズ) を組み立てた。

【 0 1 3 1 】

得られた実施例 1 ~ 3 2 及び比較例 1 ~ 4 の二次電池について、釘刺し試験を行った。まず、これらの二次電池に充電を施した。充電は、各二次電池の設計定格容量の 0. 2 C に相当する電流値で 4. 2 V まで行った後、4. 2 V の定電圧で保持し、計 8 時間行った。4. 2 V 充電後、釘刺し試験で安全性を検討した。試験に用いた釘は直径 2 mm で、釘速度が 1 3 5 mm / s であった。また、釘刺し試験での電池の温度上昇は、電池外面に張り付けられている熱電対により測定した。釘刺し試験による破裂・発火の有無と、釘刺し試験による電池温度を下記表 1 ~ 3 に示す。

【 0 1 3 2 】

また、実施例 1 ~ 3 2 及び比較例 1 ~ 4 の二次電池について、室温で充放電サイクル試験を実施し、1 サイクル目の放電容量 (初期放電容量) と 3 0 0 サイクル後の放電容量の低下率を求め、その結果を下記表 1 ~ 表 3 に示す。充放電サイ

クル試験での充電は、設計定格容量の 0.5 C に相当する電流値で 4.2 V まで行った後、4.2 V の定電圧で保持し、計 5 時間行った。放電は、同じ電流値で 2.7 V まで行った。放電と充電の間に 30 分の休止時間を設けた。

【 0 1 3 3 】

【表 1】

	Li モル比 x	Me1	モル比 y	ハロ ゲン	モル 比 z	A	a (ppm)	釘刺し 試験結果	釘刺し試験 電池温度 [°C]	初期放電容量 [mAh]	300 サイクル後放 電容量低下率[%]
実施例 1	1.10	B	0.02	F	0.1	Na	2000	破裂・発火なし	108	1680	-8
実施例 2	1.10	Mg	0.02	F	0.1	K	1500	破裂・発火なし	107	1700	-16
実施例 3	1.10	Al	0.02	F	0.1	S	2500	破裂・発火なし	107	1750	-9
実施例 4	1.10	Sc	0.02	F	0.1	K	700	破裂・発火なし	108	1660	-15
実施例 5	1.10	Ti	0.02	F	0.1	Ca	400	破裂・発火なし	108	1720	-11
実施例 6	1.10	V	0.02	F	0.1	Na	1500	破裂・発火なし	107	1700	-8
実施例 7	1.10	Cr	0.02	F	0.1	K	1000	破裂・発火なし	106	1680	-16
実施例 8	1.10	Mn	0.02	F	0.1	S	2200	破裂・発火なし	107	1690	-9
実施例 10	1.10	Cu	0.02	Cl	0.1	Ca	300	破裂・発火なし	108	1670	-12
実施例 11	1.10	Zn	0.02	Cl	0.1	Na	1000	破裂・発火なし	107	1670	-9
実施例 12	1.10	Ga	0.02	Cl	0.1	K	700	破裂・発火なし	107	1670	-15
実施例 13	1.10	Y	0.02	Cl	0.1	S	1700	破裂・発火なし	108	1680	-10
実施例 14	1.10	Zr	0.02	Cl	0.1	K	1000	破裂・発火なし	106	1680	-17
実施例 15	1.10	Nb	0.02	Cl	0.1	Ca	200	破裂・発火なし	106	1750	-12
実施例 16	1.10	Mo	0.02	Br	0.1	Na	800	破裂・発火なし	107	1680	-8
実施例 17	1.10	Tc	0.02	Br	0.1	K	500	破裂・発火なし	108	1660	-16
実施例 18	1.10	Ru	0.02	Br	0.1	S	1200	破裂・発火なし	108	1670	-9
実施例 19	1.10	Sn	0.02	Br	0.1	K	1100	破裂・発火なし	108	1680	-17
実施例 20	1.10	La	0.02	Br	0.1	Ca	100	破裂・発火なし	108	1680	-11

【0134】

【表 2】

	Li モル比 x	Me1	モル比 y	ハロ ゲン	モル 比 z	A	a (ppm)	釘刺し 試験結果	釘刺し試験 電池温度 [°C]	初期放電容量 [mAh]	300 サイクル後放 電容量低下率[%]
実施例 21	1.10	Hf	0.02	I	0.1	Na	500	破裂・発火なし	107	1680	-9
実施例 22	1.10	Ta	0.02	I	0.1	K	300	破裂・発火なし	107	1750	-16
実施例 23	1.10	W	0.02	I	0.1	S	800	破裂・発火なし	108	1710	-9
実施例 24	1.10	Re	0.02	I	0.1	K	700	破裂・発火なし	108	1660	-16
実施例 25	1.10	Pb	0.02	I	0.1	Ca	80	破裂・発火なし	108	1660	-12
実施例 26	1.10	Bi	0.02	I	0.1	Na	300	破裂・発火なし	107	1660	-9
実施例 27	1.10	Ti	0.02	F	0.1	Ca	400	破裂・発火なし	104	1730	-5
						Na	1500				
						S	2000				
実施例 28	1.10	Mn	0.02	F	0.1	S	2200	破裂・発火なし	104	1720	-5
						Ca	300				
						Na	1300				
実施例 29	1.10	Nb	0.02	Cl	0.1	Ca	200	破裂・発火なし	103	1770	-7
						Na	1000				
						S	1500				
実施例 30	1.10	Cu	0.02	Cl	0.1	Ca	300	破裂・発火なし	104	1690	-7
						Na	1000				

【 0 1 3 5 】

【表 3】

	Li モル比 x	Me1	モル比 y	ハロ ゲン	モル 比 z	A	a (ppm)	釘刺し 試験結果	釘刺し試験 電池温度 [°C]	初期放電容量 [mAh]	300 サイクル後放 電容量低下率[%]
実施例 31	1.10	Mo	0.02	Br	0.1	Na	800	破裂・発火なし	104	1700	-8
						K	500				
						Ca	500				
実施例 32	1.10	Ta	0.02	I	0.1	K	300	破裂・発火なし	103	1770	-8
						Ca	200				
						S	500				
比較例 1	1.10	B	0.02	F	0.1	無し	—	破裂・発火	410	1660	-31
比較例 2	1.10	Cu	0.02	Cl	0.1	無し	—	破裂・発火	423	1650	-36
比較例 3	1.10	Mo	0.02	Br	0.1	無し	—	破裂・発火	425	1660	-38
比較例 4	1.10	Ta	0.02	I	0.1	無し	—	破裂・発火	431	1740	-39

【0136】

表 1 ～ 表 3 から明らかなように、前述した化学式 (1) で表わされる組成を有する複合酸化物を正極活物質として含む実施例 1 ～ 3 2 の二次電池は、釘刺し試験において破裂及び発火がなく、釘刺し試験による電池温度を比較例 1 ～ 4 に比べて低くすることができるばかりか、比較例 1 ～ 4 に比べて 3 0 0 サイクル後の放電容量低下率が小さいことがわかる。

【 0 1 3 7 】

なお、実施例 1 の二次電池に使用したリチウム含有複合酸化物について、透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、図 4 に示すように、結晶粒 3 2 間に存在する三重点 3 3 (斜線で示す領域) に Na 金属が析出していることを確認することができた。

【 0 1 3 8 】

(実施例 3 3 ～ 実施例 6 2 及び比較例 5 ～ 8)

出発原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、元素 Me1 の酸化物、炭酸化物、硝酸化物と、 NaOH と、 KOH と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と、硫化化合物として硫化ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 及び硫酸化合物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と、Si の酸化物、硫化物、アルコキサイドと、Fe の酸化物、硫化物、アルコキサイドとを用意し、これらの化合物粉末から組成が下記表 4 ～ 表 5 に示す ($\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.88}\text{Me1}_{0.02})(\text{O}_{1.9}\text{X}_{0.1}) + a\text{A} + b\text{B}$) になるように選択し、調合後、ヘンシェルミキサで 3 0 分混合することにより混合粉を作製した。この混合粉をアルミナサヤに入れて焼成を行った。焼成は 5 リットル/分の酸素をフローさせながら 4 8 0 °C で 1 0 時間保持した後、7 0 0 °C で 2 0 時間行い正極活物質を得た。

【 0 1 3 9 】

このような正極活物質を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形リチウムイオン二次電池を製造した。

【 0 1 4 0 】

得られた実施例 3 3 ～ 6 2 及び比較例 5 ～ 8 の二次電池について、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして釘刺し試験による破裂・発火の有無と、釘刺し試験による電池温度と、1 サイクル目の放電容量 (初期放電容量) と、3 0 0 サ

イクル後の放電容量の低下率を求め、その結果を下記表 4 ～ 5 に示す。

【 0 1 4 1 】

【表 4】

	Li モル比 x	Me1	モル比 y	AD ゲン	モル比 z	A	a (ppm)	B (ppm)	b (ppm)	釘刺し試験 結果	釘刺し試験 電池温度 [°C]	初期放電容量 [mAh]	300 サイクル後 放電容量低下率[%]
実施例 33	1.10	B	0.02	F	0.1	Na	2000	Fe	400	破裂・発火なし	95	1680	-8
実施例 34	1.10	Mg	0.02	F	0.1	K	1500	Si	50	破裂・発火なし	95	1710	-15
実施例 35	1.10	Al	0.02	F	0.1	S	2500	Fe	300	破裂・発火なし	96	1770	-8
実施例 36	1.10	Sc	0.02	F	0.1	K	600	Si	100	破裂・発火なし	96	1690	-16
実施例 37	1.10	Ti	0.02	F	0.1	Ca	400	Fe	200	破裂・発火なし	95	1740	-11
実施例 38	1.10	V	0.02	F	0.1	Na	1500	Si	200	破裂・発火なし	96	1730	-8
実施例 39	1.10	Cr	0.02	F	0.1	K	1000	Fe	100	破裂・発火なし	95	1700	-17
実施例 40	1.10	Mn	0.02	F	0.1	S	2200	Si	300	破裂・発火なし	95	1710	-9
実施例 41	1.10	Co	0.02	F	0.1	K	400	Fe	50	破裂・発火なし	96	1690	-13
実施例 42	1.10	Cu	0.02	Cl	0.1	Ca	300	Si	400	破裂・発火なし	100	1690	-13
実施例 43	1.10	Zn	0.02	Cl	0.1	Na	1000	Fe	400	破裂・発火なし	101	1700	-15
実施例 44	1.10	Ga	0.02	Cl	0.1	K	700	Si	50	破裂・発火なし	101	1700	-10
実施例 45	1.10	Y	0.02	Cl	0.1	S	1700	Fe	300	破裂・発火なし	101	1700	-16
実施例 46	1.10	Zr	0.02	Cl	0.1	K	500	Si	100	破裂・発火なし	100	1770	-11
実施例 47	1.10	Nb	0.02	Cl	0.1	Ca	200	Fe	200	破裂・発火なし	102	1750	-10
実施例 48	1.10	Mo	0.02	Br	0.1	Na	800	Si	200	破裂・発火なし	102	1680	-9
実施例 49	1.10	Tc	0.02	Br	0.1	K	500	Fe	100	破裂・発火なし	101	1690	-9
実施例 50	1.10	Ru	0.02	Br	0.1	S	1200	Si	300	破裂・発火なし	102	1700	-17
実施例 51	1.10	Sn	0.02	Br	0.1	K	600	Fe	50	破裂・発火なし	101	1700	-12
実施例 52	1.10	La	0.02	Br	0.1	Ca	100	Si	400	破裂・発火なし	102	1700	-9
実施例 53	1.10	Hf	0.02	I	0.1	Na	500	Fe	400	破裂・発火なし	101	1770	-16

【0142】

【表 5】

	Li モル比 x	Me1	モル比 y	ハロ ゲン	モル比 z	A	a (ppm)	B	b (ppm)	釘刺し試験 結果	釘刺し試験 電池温度 [°C]	初期放電容量 [mAh]	300 サイクル後 放電容量低下率[%]
実施例 54	1.10	Ta	0.02	I	0.1	K	300	Si	50	破裂・発火なし	102	1730	-9
実施例 55	1.10	W	0.02	I	0.1	S	800	Fe	300	破裂・発火なし	102	1680	-16
実施例 56	1.10	Re	0.02	I	0.1	K	300	Si	100	破裂・発火なし	101	1680	-12
実施例 57	1.10	Pb	0.02	I	0.1	Ca	80	Fe	200	破裂・発火なし	101	1680	-9
実施例 58	1.10	Bi	0.02	I	0.1	Na	300	Si	200	破裂・発火なし	102	1750	-8
実施例 59	1.10	Mg	0.02	F	0.1	K	1500	Si	50	破裂・発火なし	90	1730	-8
実施例 60	1.10	Ti	0.02	F	0.1	Ca	300	Fe	50	破裂・発火なし	91	1760	-5
						Na	1000	Si	70				
実施例 61	1.10	Nb	0.02	Cl	0.1	Ca	200	Fe	200	破裂・発火なし	90	1780	-8
実施例 62	1.10	Mo	0.02	Br	0.1	Na	800	Si	200	破裂・発火なし	91	1710	-6
比較例 5	1.10	B	0.02	F	0.1	無し	—	無し	—	破裂・発火	410	1660	-31
比較例 6	1.10	Cu	0.02	Cl	0.1	無し	—	無し	—	破裂・発火	423	1650	-36
比較例 7	1.10	Mo	0.02	Br	0.1	無し	—	無し	—	破裂・発火	425	1660	-38
比較例 8	1.10	Ta	0.02	I	0.1	無し	—	無し	—	破裂・発火	431	1740	-39

【0143】

表 4 ～ 表 5 から明らかなように、前述した化学式 (2) で表わされる組成を有する複合酸化物を正極活物質として含む実施例 3 3 ～ 6 2 の二次電池は、釘刺し試験において破裂及び発火がなく、釘刺し試験による電池温度を比較例 5 ～ 8 に比べて低くすることができるばかりか、比較例 5 ～ 8 に比べて 3 0 0 サイクル後の放電容量低下率が小さいことがわかる。

【 0 1 4 4 】

(実施例 6 3 ～ 実施例 8 3 及び比較例 9 ～ 1 2)

出発原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ と、元素 Me_2 の酸化物、炭酸化物、硝酸化物と、 NaOH と、 KOH と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と、硫化化合物として硫化ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 及び硫酸化合物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) とを用意し、これらの化合物粉末から組成が下記表 6 ～ 表 7 に示す ($\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.18}\text{Me}_2_{0.02})(\text{O}_{1.9}\text{X}_{0.1}) + a\text{A}$) になるように選択し、調合後、ヘンシェルミキサで 3 0 分混合することにより混合粉を製した。この混合粉をアルミナサヤに入れて焼成を行った。焼成は 5 リットル／分の酸素をフローさせながら 4 8 0 °C で 1 0 時間保持した後、7 0 0 °C で 2 0 時間行い正極活物質を得た。

【 0 1 4 5 】

このような正極活物質を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形リチウムイオン二次電池を製造した。

【 0 1 4 6 】

得られた実施例 6 3 ～ 8 3 及び比較例 9 ～ 1 2 の二次電池について、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして釘刺し試験による破裂・発火の有無と、釘刺し試験による電池温度と、1 サイクル目の放電容量 (初期放電容量) と、3 0 0 サイクル後の放電容量の低下率を求め、その結果を下記表 6 ～ 7 に示す。

【 0 1 4 7 】

【表 6】

	Li モル比 x	Co モル比 v	Me2	モル比 s	ハロ ゲン	モル比 z	A	a (ppm)	釘刺し試験 結果	釘刺し試験 電池温度 [°C]	初期 放電容量 [mAh]	300 サイクル 後放電容量 低下率[%]
実施例 63	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	Na	2000	破裂・発火なし	86	1580	-8
実施例 64	1.10	0.18	Mg	0.02	F	0.1	K	1500	破裂・発火なし	86	1560	-15
実施例 65	1.10	0.18	Al	0.02	F	0.1	S	2500	破裂・発火なし	86	1600	-9
実施例 66	1.10	0.18	Sc	0.02	F	0.1	K	1000	破裂・発火なし	87	1560	-14
実施例 67	1.10	0.18	Mn	0.02	F	0.1	S	2200	破裂・発火なし	86	1570	-8
実施例 68	1.10	0.18	Cu	0.02	Cl	0.1	Ca	300	破裂・発火なし	90	1560	-12
実施例 69	1.10	0.18	Zn	0.02	Cl	0.1	Na	1000	破裂・発火なし	90	1550	-8
実施例 70	1.10	0.18	Ga	0.02	Cl	0.1	K	700	破裂・発火なし	91	1560	-15
実施例 71	1.10	0.18	Y	0.02	Cl	0.1	S	1700	破裂・発火なし	92	1610	-9
実施例 72	1.10	0.18	Tc	0.02	Br	0.1	K	500	破裂・発火なし	90	1550	-14
実施例 73	1.10	0.18	Ru	0.02	Br	0.1	S	1200	破裂・発火なし	92	1550	-8
実施例 74	1.10	0.18	Sn	0.02	Br	0.1	K	800	破裂・発火なし	93	1580	-14
実施例 75	1.10	0.18	La	0.02	I	0.1	Ca	100	破裂・発火なし	91	1600	-11
実施例 76	1.10	0.18	Re	0.02	I	0.1	K	500	破裂・発火なし	91	1570	-13
実施例 77	1.10	0.18	Pb	0.02	I	0.1	Ca	80	破裂・発火なし	92	1560	-11
実施例 78	1.10	0.18	Bi	0.02	I	0.1	Na	300	破裂・発火なし	91	1560	-8

【 0 1 4 8 】

【表 7】

	Li モル比 x	Co モル比 v	Me2	モル比 s	ハロ ゲン	モル比 z	A	a (ppm)	釘刺し試験 結果	釘刺し試験 電池温度 [°C]	初期 放電容量 [mAh]	300 サイクル 後放電容量 低下率[%]
実施例 79	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	Na	2000	破裂・発火なし	81	1570	-5
実施例 80	1.10	0.18	Mg	0.02	F	0.1	S	800	破裂・発火なし	81	1580	-6
							K	500				
							Ca	200				
実施例 81	1.10	0.18	Al	0.02	F	0.1	K	1500	破裂・発火なし	81	1580	-6
							Ca	100				
							Na	100				
実施例 82	1.10	0.18	Cu	0.02	Cl	0.1	S	1100	破裂・発火なし	80	1630	-5
							S	2500				
							Na	500				
実施例 83	1.10	0.18	Tc	0.02	Br	0.1	Ca	100	破裂・発火なし	83	1580	-7
							Ca	300				
							S	1000				
比較例 9	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	K	100	破裂・発火なし	84	1570	-7
							S	1000				
							Ca	100				
比較例 9	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	無し	—	破裂・発火	410	1560	-31
比較例 10	1.10	0.18	Cu	0.02	Cl	0.1	無し	—	破裂・発火	423	1540	-30
比較例 11	1.10	0.18	Sn	0.02	Br	0.1	無し	—	破裂・発火	425	1560	-38
比較例 12	1.10	0.18	La	0.02	I	0.1	無し	—	破裂・発火	431	1580	-35

【0149】

表 6～表 7 から明らかなように、前述した化学式 (3) で表わされる組成を有する複合酸化物を正極活物質として含む実施例 63～83 の二次電池は、釘刺し試験において破裂及び発火がなく、釘刺し試験による電池温度を比較例 9～12

に比べて低くすることができるばかりか、比較例 9 ～ 1 2 に比べて 3 0 0 サイクル後の放電容量低下率が小さいことがわかる。

【 0 1 5 0 】

(実施例 8 4 ～ 実施例 1 0 3 及び比較例 1 3 ～ 1 6)

出発原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ と、元素 Me2 の酸化物、炭酸化物、硝酸化物と、 NaOH と、 KOH と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と、硫化化合物として硫化ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 及び硫酸化合物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と、Si の酸化物、硫化物、アルコキサイドと、Fe の酸化物、硫化物、アルコキサイドとを用意し、これらの化合物粉末から組成が下記表 8 ～ 表 9 に示す $(\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.18}\text{Me2}_{0.02})(\text{O}_{1.9}\text{X}_{0.1}) + a\text{A} + b\text{B})$ になるように選択し、調合後、ヘンシェルミキサで 3 0 分混合することにより混合粉を作製した。この混合粉をアルミナサヤに入れて焼成を行った。焼成は 5 リットル／分の酸素をフローさせながら 4 8 0 °C で 1 0 時間保持した後、7 0 0 °C で 2 0 時間行い正極活物質を得た。

【 0 1 5 1 】

このような正極活物質を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形リチウムイオン二次電池を製造した。

【 0 1 5 2 】

得られた実施例 8 4 ～ 1 0 3 及び比較例 1 3 ～ 1 6 の二次電池について、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして釘刺し試験による破裂・発火の有無と、釘刺し試験による電池温度と、1 サイクル目の放電容量 (初期放電容量) と、3 0 0 サイクル後の放電容量の低下率を求め、その結果を下記表 8 ～ 9 に示す。

【 0 1 5 3 】

【表 8】

	Li モル比 x	Co モル比 v	Me2	モル比 s	ハロ ゲン	モル 比 z	A	a (ppm)	B	b (ppm)	釘刺し 試験結果	電池 温度 [°C]	初期 放電容量 [mAh]	300 サイクル後 放電容量 低下率[%]
実施例 84	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	Na	2000	Fe	400	破裂・発火なし	82	1600	-8
実施例 85	1.10	0.18	Mg	0.02	F	0.1	K	1500	Si	50	破裂・発火なし	82	1570	-15
実施例 86	1.10	0.18	Al	0.02	F	0.1	S	2500	Fe	300	破裂・発火なし	83	1620	-9
実施例 87	1.10	0.18	Sc	0.02	F	0.1	K	500	Si	100	破裂・発火なし	83	1580	-14
実施例 88	1.10	0.18	Mn	0.02	F	0.1	S	2200	Fe	200	破裂・発火なし	82	1590	-8
実施例 89	1.10	0.18	Cu	0.02	Cl	0.1	Ca	300	Si	200	破裂・発火なし	86	1570	-12
実施例 90	1.10	0.18	Zn	0.02	Cl	0.1	Na	1000	Fe	100	破裂・発火なし	86	1570	-8
実施例 91	1.10	0.18	Ga	0.02	Cl	0.1	K	700	Si	300	破裂・発火なし	87	1580	-15
実施例 92	1.10	0.18	Y	0.02	Cl	0.1	S	1700	Fe	50	破裂・発火なし	86	1640	-9
実施例 93	1.10	0.18	Tc	0.02	Br	0.1	K	500	Si	400	破裂・発火なし	86	1580	-14
実施例 94	1.10	0.18	Ru	0.02	Br	0.1	S	1200	Fe	400	破裂・発火なし	87	1570	-8
実施例 95	1.10	0.18	Sn	0.02	Br	0.1	K	700	Si	50	破裂・発火なし	87	1600	-13
実施例 96	1.10	0.18	La	0.02	I	0.1	Ca	100	Fe	300	破裂・発火なし	87	1620	-11
実施例 97	1.10	0.18	Re	0.02	I	0.1	K	600	Si	100	破裂・発火なし	87	1590	-14
実施例 98	1.10	0.18	Pb	0.02	I	0.1	Ca	80	Fe	200	破裂・発火なし	86	1570	-10
実施例 99	1.10	0.18	Bi	0.02	I	0.1	Na	300	Si	200	破裂・発火なし	86	1570	-8

【0154】

【表 9】

	Li モル比 x	Co モル比 v	Me2	モル比 s	ハロ ゲン	モル 比 z	A	a (ppm)	B	b (ppm)	釘刺し 試験	電池 温度 [°C]	初期 放電容量 [mAh]	300 サイクル後 放電容量 低下率[%]
実施例 100	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	Na	2000	Fe	400	破裂・発火なし	80	1590	-5
実施例 101	1.10	0.18	Mg	0.02	F	0.1	S	700	Si	60	破裂・発火なし			
							Ca	500	-	-				
							K	1500	Si	50				
実施例 102	1.10	0.18	Al	0.02	F	0.1	S	1200	Fe	400	破裂・発火なし	76	1600	-6
							Ca	600	-	-				
							S	2500	Fe	300				
実施例 103	1.10	0.18	Sn	0.02	Br	0.1	Na	1200	Si	70	破裂・発火なし	78	1650	-5
							K	100	-	-				
							K	80	Si	50				
比較例 13	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	S	1200	Fe	400	破裂・発火なし	81	1620	-7
							無し	-	無し	-				
							無し	-	無し	-				
							無し	-	無し	-				
比較例 14	1.10	0.18	Cu	0.02	Cl	0.1	無し	-	無し	-	破裂・発火	410	1560	-31
比較例 15	1.10	0.18	Sn	0.02	Br	0.1	無し	-	無し	-	破裂・発火	423	1540	-30
比較例 16	1.10	0.18	La	0.02	I	0.1	無し	-	無し	-	破裂・発火	425	1560	-38
											破裂・発火	431	1580	-35

【 0 1 5 5 】

表 8 ～ 表 9 から明らかなように、前述した化学式 (4) で表わされる組成を有する複合酸化物を正極活物質として含む実施例 8 4 ～ 1 0 3 の二次電池は、釘刺し試験において破裂及び発火がなく、釘刺し試験による電池温度を比較例 1 3 ～ 1 6 に比べて低くすることができるばかりか、比較例 1 3 ～ 1 6 に比べて 3 0 0 サイクル後の放電容量低下率が小さいことがわかる。

【 0 1 5 6 】

(実施例 1 0 4 ～ 実施例 1 1 9 及び比較例 1 7)

出発原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ と、元素 Me3 の酸化物、炭酸化物、硝酸化物と、 NaOH と、 KOH と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と、硫化化合物として硫化ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 及び硫酸化合物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) とを用意し、これらの化合物粉末から組成が下記表 1 0 ～ 表 1 1 に示す ($\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.18}\text{Me}_3_{0.02})(\text{O}_{1.9}\text{X}_{0.1}) + a\text{A}$) になるように選択し、調合後、ヘンシェルミキサで 3 0 分混合することにより混合粉を作製した。この混合粉をアルミナサヤに入れて焼成を行った。焼成は 5 リットル／分の酸素をフローさせながら 4 8 0 °C で 1 0 時間保持した後、7 0 0 °C で 2 0 時間行い正極活物質を得た。

【 0 1 5 7 】

このような正極活物質を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして円筒形リチウムイオン二次電池を製造した。

【 0 1 5 8 】

得られた実施例 1 0 4 ～ 1 1 9 及び比較例 1 7 の二次電池について、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして釘刺し試験による破裂・発火の有無と、釘刺し試験による電池温度と、1 サイクル目の放電容量 (初期放電容量) と、3 0 0 サイクル後の放電容量の低下率を求め、その結果を下記表 1 0 ～ 1 1 に示す。

【 0 1 5 9 】

【表10】

	Li モル比 x	Co モル比 v	Me3	モル比 t	ハロ ゲン	モル比 z	A	a (ppm)	釘刺し試験 結果	釘刺し試験 電池温度 [°C]	初期 放電容量 [mAh]	300 サイクル 後放電容量 低下率[%]
実施例 104	1.10	0.18	Ti	0.02	F	0.1	Ca	400	破裂・発火なし	79	1720	-11
実施例 105	1.10	0.18	V	0.02	F	0.1	Na	1500	破裂・発火なし	79	1700	-8
実施例 106	1.10	0.18	Cr	0.02	F	0.1	K	1000	破裂・発火なし	79	1680	-16
実施例 107	1.10	0.18	Zr	0.02	Cl	0.1	S	100	破裂・発火なし	82	1680	-9
実施例 108	1.10	0.18	Nb	0.02	Cl	0.1	Ca	200	破裂・発火なし	83	1750	-12
実施例 109	1.10	0.18	Mo	0.02	Br	0.1	Na	800	破裂・発火なし	83	1680	-8
実施例 110	1.10	0.18	Hf	0.02	Br	0.1	Na	500	破裂・発火なし	83	1680	-8
実施例 111	1.10	0.18	Ta	0.02	I	0.1	K	300	破裂・発火なし	84	1750	-17
実施例 112	1.10	0.18	W	0.02	I	0.1	S	800	破裂・発火なし	83	1710	-9
実施例 113	1.10	0.18	Ti	0.02	F	0.1	Ca	400	破裂・発火なし	68	1720	-5
							Na	1200				
							S	80				

【0160】

【表 1 1】

	Li モル比 x	Co モル比 v	Me3	モル比 t	ハロ ゲン	モル比 z	A	a (ppm)	釘刺し試験 結果	釘刺し試験 電池温度 [°C]	初期 放電容量 [mAh]	300 サイクル 後放電容量 低下率[%]
実施例 114	1.10	0.18	V	0.02	F	0.1	Na	1500	破裂・発火なし	70	1700	-5
実施例 115	1.10	0.18	Cr	0.02	F	0.1	Ca	100	破裂・発火なし	70	1680	-5
							S	80				
実施例 116	1.10	0.18	Zr	0.02	Cl	0.1	K	1000	破裂・発火なし	70	1680	-5
							Na	800				
実施例 117	1.10	0.18	Nb	0.02	Cl	0.1	S	70	破裂・発火なし	72	1680	-5
							Na	100				
実施例 118	1.10	0.18	Mo	0.02	Br	0.1	Ca	700	破裂・発火なし	73	1750	-8
							K	200				
実施例 119	1.10	0.18	Ta	0.02	I	0.1	S	1500	破裂・発火なし	73	1680	-5
							Na	800				
比較例 17	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	K	1100	破裂・発火なし	76	1750	-7
							S	100				
比較例 17	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	Ca	150	破裂・発火なし	410	1660	-31
							Na	800				
比較例 17	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	無し	—	破裂・発火	410	1660	-31

【0161】

表 1 0 ～ 表 1 1 から明らかなように、前述した化学式 (5) で表わされる組成を有する複合酸化物を正極活物質として含む実施例 1 0 4 ～ 1 1 9 の二次電池は、釘刺し試験において破裂及び発火がなく、釘刺し試験による電池温度を比較例

17に比べて低くすることができるばかりか、比較例17に比べて300サイクル後の放電容量低下率が小さいことがわかる。

【0162】

(実施例120～実施例134及び比較例18)

出発原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ と、元素Me3の酸化物、炭酸化物、硝酸化物と、 NaOH と、 KOH と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と、硫化化合物として硫化ナトリウム($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)及び硫酸化合物($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)と、Siの酸化物、硫化物、アルコキサイドと、Feの酸化物、硫化物、アルコキサイドとを用意し、これらの化合物粉末から組成が下記表12～表13に示す($\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.18}\text{Me}_3_{0.02})(\text{O}_{1.9}\text{X}_{0.1}) + a\text{A} + b\text{B}$)になるように選択し、調合後、ヘンシェルミキサで30分混合することにより混合粉を作製した。この混合粉をアルミナサヤに入れて焼成を行った。焼成は5リットル/分の酸素をフローさせながら480℃で10時間保持した後、700℃で20時間行い正極活物質を得た。

【0163】

このような正極活物質を用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして円筒形リチウムイオン二次電池を製造した。

【0164】

得られた実施例120～134及び比較例18の二次電池について、前述した実施例1で説明したのと同様にして釘刺し試験による破裂・発火の有無と、釘刺し試験による電池温度と、1サイクル目の放電容量(初期放電容量)と、300サイクル後の放電容量の低下率を求め、その結果を下記表12～13に示す。

【0165】

【表 1 2】

	Li モル比 x	Co モル比 v	Me3	モル比 t	ハロ ゲン	モル比 z	A	a (ppm)	B	b (ppm)	釘刺し 試験結果	電池 温度 [°C]	初期 放電 容量 [mAh]	300 サイクル後 放電容量 低下率[%]	
実施例 120	1.10	0.18	Ti	0.02	F	0.1	Ca	400	Fe	300	破裂・発火なし	69	1740	-12	
実施例 121	1.10	0.18	V	0.02	F	0.1	Na	1500	Si	50	破裂・発火なし	69	1730	-8	
実施例 122	1.10	0.18	Cr	0.02	F	0.1	S	1000	Fe	200	破裂・発火なし	69	1700	-9	
実施例 123	1.10	0.18	Zr	0.02	Cl	0.1	S	100	Si	100	破裂・発火なし	73	1680	-9	
実施例 124	1.10	0.18	Nb	0.02	Cl	0.1	Ca	200	Fe	100	破裂・発火なし	72	1750	-11	
実施例 125	1.10	0.18	Mo	0.02	Br	0.1	Na	800	Si	200	破裂・発火なし	73	1680	-8	
実施例 126	1.10	0.18	Hf	0.02	Br	0.1	Na	500	Fe	50	破裂・発火なし	73	1770	-8	
実施例 127	1.10	0.18	Ta	0.02	I	0.1	K	300	Si	300	破裂・発火なし	73	1730	-15	
実施例 128	1.10	0.18	W	0.02	I	0.1	S	800	Fe	150	破裂・発火なし	73	1680	-9	
実施例 129	1.10	0.18	Ti	0.02	F	0.1	Ca	400	Fe	300	破裂・発火なし	61	1740	-5	
							Na	1000	Si	100					
							S	80							

【0 1 6 6】

【表 1 3】

	Li モル比 x	Co モル比 v	Me3	モル比 t	ハロ ゲン	モル比 z	A	a (ppm)	B	b (ppm)	釘刺し 試験結果	電池 温度 [°C]	初期 放電 容量 [mAh]	300 サイクル後 放電容量 低下率[%]
実施例 130	1.10	0.18	V	0.02	F	0.1	Na	1500	Si	50	破裂・発火なし	61	1730	-5
							S	1000	Fe	150				
							Ca	200						
実施例 131	1.10	0.18	Cr	0.02	F	0.1	K	1000	Fe	200	破裂・発火なし	61	1700	-8
							Ca	150	Si	70				
							S	70						
実施例 132	1.10	0.18	Nb	0.02	Cl	0.1	Ca	200	Fe	100	破裂・発火なし	65	1770	-6
							Na	1000	Si	80				
実施例 133	1.10	0.18	Hf	0.02	Br	0.1	Na	500	Fe	50	破裂・発火なし	66	1680	-8
							K	700	Si	150				
実施例 134	1.10	0.18	W	0.02	I	0.1	S	800	Fe	150	破裂・発火なし	66	1710	-10
							K	1000	Si	100				
比較例 18	1.10	0.18	B	0.02	F	0.1	無し	—	無し	—	破裂・発火	410	1660	-31

【0 1 6 7】

表 1 2 ～ 表 1 3 から明らかなように、前述した化学式 (6) で表わされる組成

を有する複合酸化物を正極活物質として含む実施例120～134の二次電池は、釘刺し試験において破裂及び発火がなく、釘刺し試験による電池温度を比較例18に比べて低くすることができるばかりか、比較例18に比べて300サイクル後の放電容量低下率が小さいことがわかる。

【0168】

(実施例135)

<正極の作製>

前述した実施例1で説明したのと同様な組成のリチウム含有複合酸化物粉末91重量%をアセチレンブラック2.5重量%、グラファイト3重量%、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)4重量%と、N-メチルピロリドン(NMP)溶液を加えて混合し、厚さ15 μ mのアルミニウム箔の集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度3.0g/cm³の帯状の正極を作製した。

【0169】

<負極の作製>

3000℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維(平均粒径25 μ m、平均繊維長30 μ m)の粉末94重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)6重量%と、N-メチルピロリドン(NMP)溶液を加えて混合し、厚さ12 μ mの銅箔に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度1.4g/cm³の帯状の負極を作製した。

【0170】

<電極群の作製>

前記正極、厚さ16 μ mで、多孔度50%で、空気透過率200秒/100cm³のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、前記セパレータの順序に積層した後、渦巻き状に捲回した。これを90℃で加熱プレスすることにより、幅30mmで、厚さ3.0mmの扁平状電極群を作製した。得られた電極群を、厚さが40 μ mのアルミニウム箔と、前記アルミニウム箔の両面に形成されたポリプロピレン層とから構成された厚さが0.1mmのラミネートフィルムパックに収納し、80℃で24時間真空乾燥を施した。

【0171】

＜非水電解液（液状非水電解質）の調製＞

エチレンカーボネート（EC）、 γ -ブチロラクトン（BL）及びビニレンカーボネート（VC）の混合溶媒（体積比率 24 : 75 : 1）に電解質としての四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）を 1.5 mol/L 溶解することにより非水電解液を調製した。

【0172】

前記電極群が収納されたラミネートフィルムパック内に前記非水電解液を注入した後、前記ラミネートフィルムパックをヒートシールにより完全密閉し、前述した図 2、3 に示す構造を有し、幅 35 mm、厚さ 3.2 mm、高さ 65 mm の薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0173】

（実施例 136）

前述した実施例 33 で説明したのと同様な組成のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いること以外は、前述した実施例 135 で説明したのと同様にして薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0174】

（実施例 137）

前述した実施例 63 で説明したのと同様な組成のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いること以外は、前述した実施例 135 で説明したのと同様にして薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0175】

（実施例 138）

前述した実施例 84 で説明したのと同様な組成のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いること以外は、前述した実施例 135 で説明したのと同様にして薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0176】

（実施例 139）

前述した実施例 104 で説明したのと同様な組成のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いること以外は、前述した実施例 135 で説明したのと同様

にして薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0177】

(実施例140)

前述した実施例120で説明したのと同様な組成のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いること以外は、前述した実施例135で説明したのと同様にして薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0178】

得られた実施例135～140の二次電池について、釘刺し試験を行った。まず、これらの二次電池に充電を施した。充電は、各二次電池の設計定格容量の0.2Cに相当する電流値で4.2Vまで行った後、4.2Vの定電圧で保持し、計8時間行った。4.2V充電後、釘刺し試験で安全性を検討した。試験に用いた釘は直径2mmで、釘速度が135mm/sであった。また、釘刺し試験での電池の温度上昇は、電池外面に張り付けられている熱電対により測定した。釘刺し試験による破裂・発火の有無と、釘刺し試験による電池温度を下記表14に示す。

【0179】

また、実施例135～140の二次電池について、室温で充放電サイクル試験を実施し、300サイクル後の放電容量の低下率を求め、その結果を下記表14に示す。充放電サイクル試験での充電は、設計定格容量の0.5Cに相当する電流値で4.2Vまで行った後、4.2Vの定電圧で保持し、計5時間行った。放電は、同じ電流値で2.7Vまで行った。放電と充電の間に30分の休止時間を設けた。

【0180】

【表 1 4】

	釘刺し試験 結果	釘刺し試験 による電池温度 (°C)	300サイクル後 放電容量 低下率 (%)
実施例 135	破裂・発火なし	103	-8
実施例 136	破裂・発火なし	90	-8
実施例 137	破裂・発火なし	82	-8
実施例 138	破裂・発火なし	78	-8
実施例 139	破裂・発火なし	75	-11
実施例 140	破裂・発火なし	65	-12

【0181】

表 1 4 から明らかなように、前述した化学式 (1) ~ (6) で表わされる組成を有するリチウム含有複合酸化物を活性物質として含む実施例 1 3 5 ~ 1 4 0 の薄型二次電池は、釘刺し試験において破裂、発火がなく、温度上昇を抑制でき、安全性に優れていることがわかる。また、実施例 1 3 5 ~ 1 4 0 の薄型二次電池は、優れたサイクル特性を有することがわかる。

【0182】

上記実施例に示すリチウムイオン二次電池は、電解液に有機溶剤を使用するため、破裂、発火を抑制する必要がある。この破裂、発火を抑制するためには、電解液に使用する有機溶剤の種類に依存するが、電池の温度上昇を 1 5 0 °C 以下、好ましくは 1 1 0 °C 以下にすることが好ましい。1 1 0 °C を超えると、破裂、発火に至る可能性があり、実施例 1 ~ 1 4 0 の場合、電池温度は 1 1 0 °C 以下になっており、破裂、発火に至っていない。一方、比較例では電池温度が急激に上昇して 4 0 0 °C 以上となり、破裂、発火に至った。

【0183】

なお、前述した実施例においては、円筒形リチウムイオン二次電池に適用した例を説明したが、本発明に係わるリチウムイオン二次電池の形態は円筒形に限定されるものではなく、円筒形の他に角型、ボタン型、薄板型などにすることができる。また、外装材として、金属缶の代わりにラミネートフィルムを使用することができる。

【 0 1 - 8 4 】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、充放電サイクル特性及び安全性が向上されたりチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例である円筒形リチウムイオン二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図 2】

本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図。

【図 3】

図 2 の A 部を示す断面図。

【図 4】

実施例 1 のリチウムイオン二次電池に含まれるリチウム含有複合酸化物の結晶構造を示す模式図。

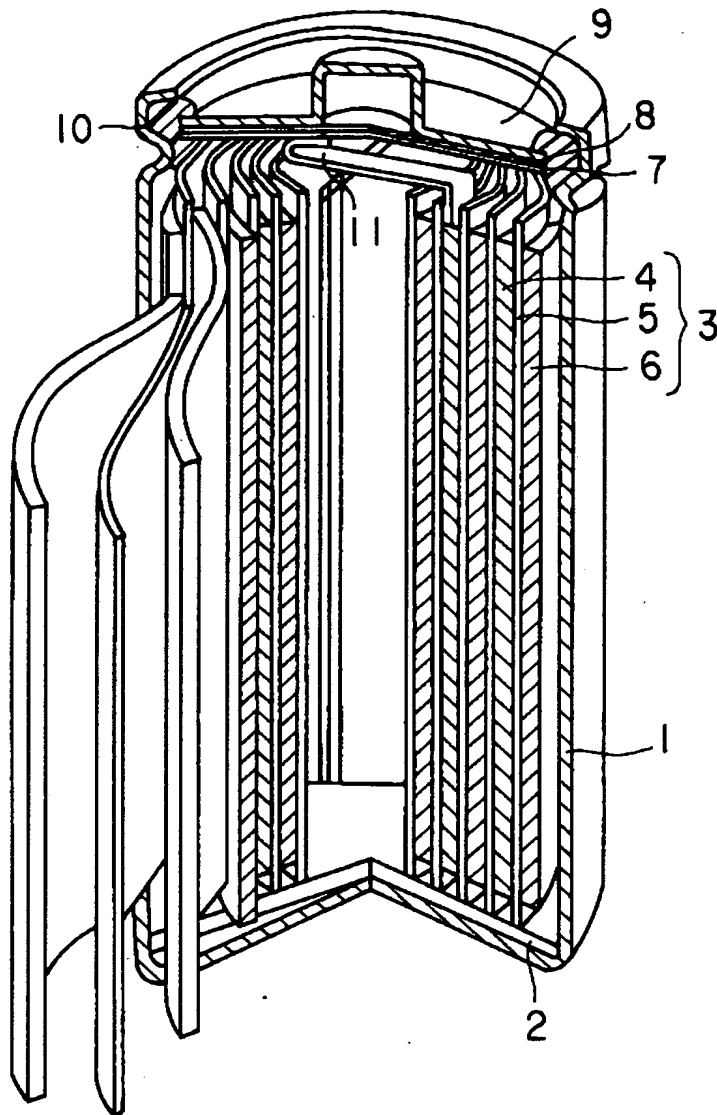
【符号の説明】

- 1 … 容器、
- 2 … 絶縁体、
- 3 … 電極群、
- 4 … 正極、
- 5 … セパレータ、
- 6 … 負極。

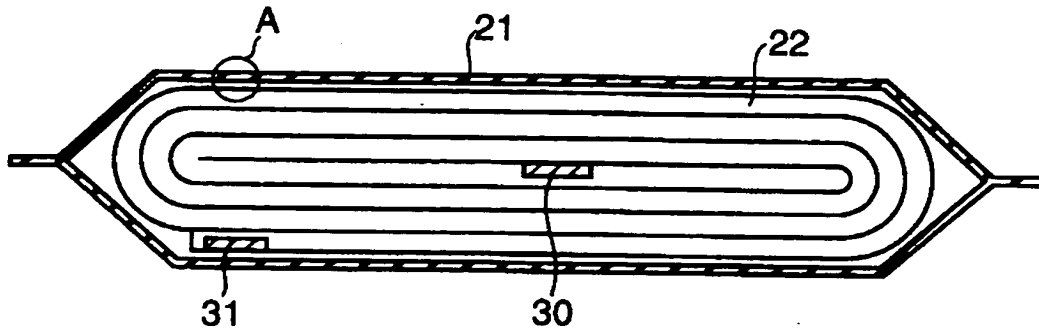
【書類名】

図面

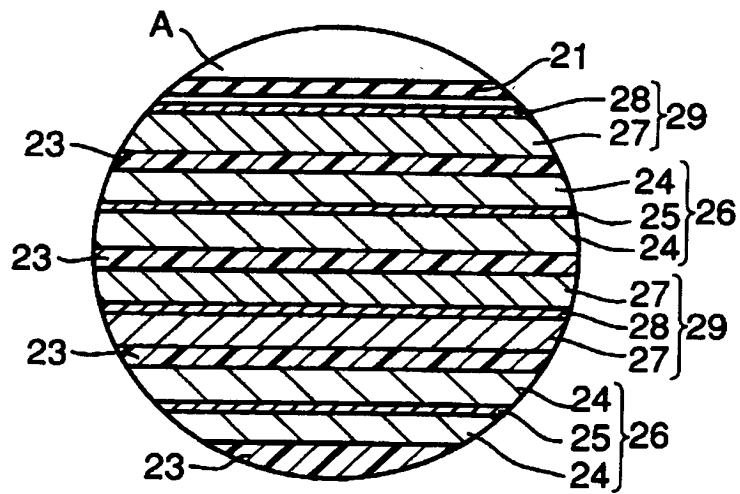
【図 1】



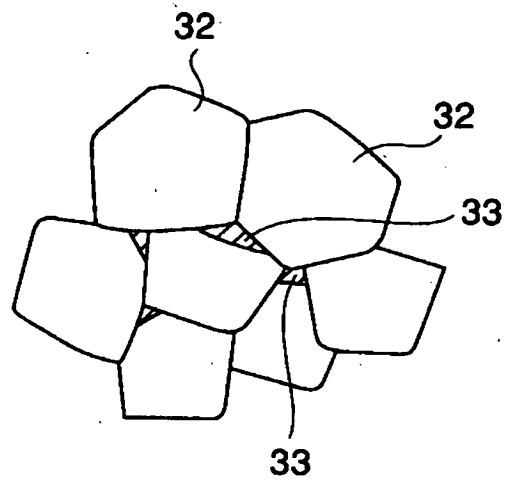
【図 2】



【図 3】



【図 4】

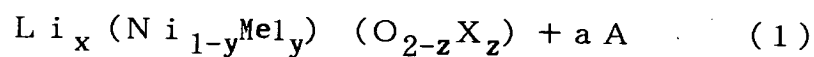


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活物質の結晶構造が安定で、釘刺し試験における破裂発火が皆無で、安全性が高く、かつ長寿命なりチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウムイオン二次電池において、前記活物質は、下記の化学式（１）で表わされる組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とする。



【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2001年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝